

Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

Edouard BAUER

Ingénieur Chimiste

1^{re} THÈSE - Contribution à l'étude des Phosphates de Chaux.

**2^e THÈSE - Proposition donnée par la Faculté:
Dédoublément des Racémiques.**

soutenues le 25 novembre 1933 devant la Commission d'examen

Président MM. A. TRAVERS.

Examineurs } VAVON.
LAFFITTE.

1933.

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

28, Rue de Solignac

NANCY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

Edouard BAUER

Ingénieur Chimiste

1^{re} THÈSE - Contribution à l'étude des Phosphates de Chaux.

**2^e THÈSE - Proposition donnée par la Faculté:
Dédoublement des Racémiques.**

soutenues le 25 novembre 1933 devant la Commission d'examen

Président MM. A. TRAVERS.

Examineurs { VAVON.
LAFFITTE.

1933

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

28, Rue de Solignac

NANCY

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. LEAU

Assesseur: M. GAIN

Doyen et professeur honoraire: M. PETIT

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE,
THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD,
DARMOIS E., GUTTON

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR
RICHARD

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM. N.	Chimie agricole.
CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
CROZE	Physique.
MENTRÉ	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER	Physique.

Maîtres de conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques générales.
POIROT	Physique.

Chargé de cours:

M. LAFFITTE	Chimie générale.
DUBREIL	Analyse supérieure.

Maître de conférences adjoint:

M. FRIEDEL	Botanique.
------------------	------------

Secrétaire: M. BERTRAND



A mes Parents

1844
MAY 14
1844

A mon Maître

M. LE PROFESSEUR TRAVERS
Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut Chimique

INTRODUCTION

Le problème des engrais chimiques phosphatés est et restera un champ longtemps ouvert aux investigations des chercheurs.

Nous avons essayé d'y apporter une modeste contribution. Nous avons recherché les raisons de la différence de solubilité de ces engrais dans les réactifs classiques, les possibilités de passage des phosphates naturels ou artificiels à l'engrais concentré: le phosphate d'ammoniaque. Enfin nous avons examiné l'influence du pH sur la précipitation des phosphates di et tricalciques à partir du phosphate monocalcique.

La présente étude a été effectuée dans le laboratoire de Chimie Industrielle de l'Institut Chimique de Nancy sous les conseils bienveillants que ne s'est lassé de nous prodiguer M. le Professeur TRAVERS.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici toute la reconnaissance que nous lui devons.

Nous tenons à remercier également MM. les Professeurs VAVON et LAFFITTE d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury de Thèse.

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Les phosphates naturels sont des minerais assez abondants.

Les seuls importants pour nous sont ceux qui peuvent être utilisés avantageusement dans l'industrie des engrais chimiques; leur nombre est restreint par rapport à leur composition chimique dont la formule est $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$.

On utilise également un produit secondaire de l'industrie du fer, obtenu lors de la déphosphoration des fontes Thomas et connu sous le nom de « Scories Thomas » composé d'un mélange de divers sels de l'anhydride phosphorique.

Les phosphates naturels et les scories Thomas sont utilisés comme engrais directs après pulvérisation.

Ces deux engrais étant insolubles dans l'eau, ne peuvent servir d'aliments aux plantes qu'après solubilisation dans le sol; celle-ci se produit surtout dans la terre grâce aux acides humiques, et aux acides sécrétés par les poils absorbants des racines.

L'action de l'acide citrique à 2 % sur les phosphates naturels et les scories Thomas est-elle la même que

celle des acides humiques du sol? La chose n'est pas évidente. En tout cas cet essai a été standardisé.

Comme essai de contrôle on détermine la solubilité des phosphates dans l'acide citrique à la concentration mentionnée plus haut.

Dans ce but, on effectue un prélèvement de quelques grammes de substance tamisée finement que l'on agite pendant un temps déterminé, dans des ballons jaugés avec de l'acide citrique à 2 %.

Pour obtenir des résultats comparables, il nous a semblé indispensable de définir la grosseur des grains. Nous avons employé les grains sélectionnés par deux tamis, ce qui limite — sans les annuler — les variations de dimensions.

A cet effet nous avons accouplé les tamis n° 240 et n° 280. La partie du corps traversant le n° 240 et refusée par le n° 280 fut maintenue pour toutes les mesures à effectuer. Dans ces conditions on a des grains dont les dimensions varient encore dans le rapport de 4 à 5.

D'autre part, nous avons également fixé la durée de l'action à froid de l'acide citrique à 2 % (45 minutes).

Il est à remarquer que ces conditions ont été adoptées volontairement dans notre travail, alors que, en pratique, les scories et les phosphates se présentent sous forme d'une poudre impalpable et renfermant par conséquent des grains beaucoup plus fins que dans nos essais. On sait que la vitesse de dissolution des corps augmente avec la finesse des grains; il est donc

évident que les déterminations de solubilité des poudres très fines donneront des résultats supérieurs à celles des corps moulus plus grossièrement.

Analyse de Scories Thomas et de Phosphates naturels mis à notre disposition

1° SCORIES

L'analyse des scories a été rendue particulièrement difficile par la présence du fer métallique provenant du concasseur, donc étranger à la substance.

Pour séparer ce fer, divers procédés ont été employés; aucun n'a donné de résultats tout-à-fait satisfaisants; la lévigation s'est montrée insuffisante, car le fer en *paillettes* était entraîné en même temps que la scorie; finalement, nous avons dû nous contenter d'un triage grossier à l'aimant.

CaO	54,20 %
Fe ² O ³	5,66 %
Al ² O ³	4,57 %
SiO ² total	5,00 %
SiO ² soluble dans l'acide citrique à 2 %	2,37 %
Soit 47,4 % de SiO ² total.	
P ² O ⁵ total	20,60 %
P ² O ⁵ soluble dans l'acide citrique à 2 %	10,50 %
Soit 51,0 % de P ² O ⁵ total.	
P ² O ⁵ soluble dans le citrate d'ammoniaque	6,15 %
Soit 30,0 % de P ² O ⁵ total.	

2° PHOSPHATES NATURELS

CaO	47,60 %
Fe ² O ³	0,40 %
Al ² O ³	1,20 %
SiO ²	1,35 %
P ² O ⁵ total	33,40 %
P ² O ⁵ soluble dans l'acide citrique à 2 %	10,05 %

Soit 30,1 % de P²O⁵ total.

P ² O ⁵ soluble dans le citrate d'ammoniaque	1,77 %
--	--------

Soit 5,3 % de P²O⁵ total.

P ² O ⁵ soluble dans l'acide sulfurique $\frac{N}{5}$	32,10 %
---	---------

Soit 96,5 % de P²O⁵ total.

P ² O ⁵ soluble dans l'acide chlorhydrique $\frac{N}{5}$	33,40 %
--	---------

Soit 100 % de P²O⁵ total.

Les phosphates naturels ont environ 30 % de leur P²O⁵ soluble dans l'acide citrique à 2 % et nous savons qu'ils se sont formés par voie humide. Les scories Thomas, au contraire, sont obtenues à une température voisine de 1.650° C; il était donc intéressant de savoir comment se comportent les phosphates naturels, portés à la même température.

Variation de solubilité des Phosphates naturels après cuisson

En les chauffant à température croissante, nous avons remarqué que leur solubilité dans l'acide citrique à 2 % ,diminuait d'abord, ainsi que le prouvent les chiffres ci-dessous :

Solubilité P ² O ⁵ dans ac. citrique 2 %	Durée de cuisson	Tempé- rature	Par rapport au total P ² O ⁵
—	—	—	—
4,73 %	3 heures	1.200° C	14,10 %
4,30 %	5 heures	1.200° C	12,80 %
4,00 %	16 heures	1.200° C	11,90 %
0,43 %	20 heures	1.650° C	1,55 %

A 1.200° C, la cuisson a été faite dans des creusets de porcelaine; à 1.650° C, elle n'a pu être effectuée dans ce matériau; nous utilisions des creusets composés d'un mélange de graphite et d'argile; il se produit, à cette température, une réaction réductrice avec formation de phosphure de calcium; la quantité de P²O⁵ diminue de ce fait de 33,4 % à 27,7 %.

Au refroidissement, les phosphates cuits à 1.650° C dans les creusets de graphite et argile, donnent une masse caverneuse à l'intérieur de laquelle on trouve des cristaux en forme d'aiguilles de couleur jaune clair. Ces cristaux sont très difficilement attaquables à froid par les acides, même concentrés; à chaud, ils se dissolvent lentement mais totalement dans l'acide chlorhydrique.

Les analyses de ces cristaux provenant de deux cuissons séparées, donnèrent les résultats suivants:

	Première analyse	Deuxième analyse
CaO	57,44 %	57,0 %
P ² O ⁵	40,40 %	40,1 %
SiO ²	2,37 %	2,93 %
Total	100,21 %	100,03 %

Dans la masse amorphe, on trouva 0,85 % de SiO².

Note. — Il doit être rappelé que les phosphates naturels étudiés ne contiennent que 1,35 % de SiO² et que les cristaux obtenus en renferment respectivement 2,37 et 2,93 %; il est probable que la masse amorphe est exempte de silice, et que les 0,85 % qu'on y a trouvé proviennent des cristaux microscopiques précédents disséminés dans cette masse.

La cuisson à 1.650° C du phosphate naturel dans les creusets de graphite et argile a libéré 5,7 % de P²O⁵ qui ont été volatilisés; la cuisson à 1.650° C dans des creusets de graphite pur, sans argile, n'en libère que 2 %. La raison en est claire: on sait que la silice déplace P²O⁵ à haute température, et que le carbone réduit P²O⁵ (méthode de préparation du phosphore). La présence de la silice et de l'alumine provenant de l'argile du creuset favorise donc la volatilisation du phosphore.

Nous avons vu, page 13, que la solubilité des phosphates naturels dans l'acide citrique à 2 % diminuait

par chauffage progressif jusqu'à 1.650° C, en passant de 30,10 % à 1,55 % de P^2O^5 .

On pouvait penser que cette solubilité disparaîtrait totalement à température plus élevée, si toute réaction étrangère était supprimée. Nous verrons plus loin, au contraire, que les résultats s'inversent vers 2.000° C, à la fusion.

Ainsi, les phosphates naturels chauffés à la température de formation des scories (1.650° C) ont des propriétés très différentes de celles qu'ils ont à froid : en particulier, ils deviennent de moins en moins attaquables par l'acide citrique à 2 %. Il est naturel de se demander si, dans les scories Thomas, le phosphore est bien sous le même état que dans les phosphates naturels chauffés à 1.650° C ; la chose paraît peu probable, *à priori*, puisque les scories ont un fort pourcentage de P^2O^5 soluble dans l'acide citrique.

Les raisons de la solubilité des Scories Thomas

Hypothèse du Silicophosphate de chaux

La solubilité relativement très grande de ces scories dans l'acide citrique a été expliquée par divers auteurs, en y supposant la présence de « *silicophosphate* ».

Cette hypothèse a été suggérée notamment par CARNOT et RICHARD (1).

(1) *Bull. Soc. Min.*, 6-237.

Ils décrivent la présence d'un silicophosphate de chaux de formule



dans des scories Thomas, prises aux forges de Jœuf.

Dans la masse de ces scories on distingue de beaux petits cristaux bleus, également disséminés dans les cavités de la scorie et paraissant entrer pour une part importante dans la composition; on aperçoit aussi d'autres cristaux de couleur noire ou brune, qui, lorsqu'on les brise, laissent apparaître des parties parfaitement translucides d'une belle teinte bleue.

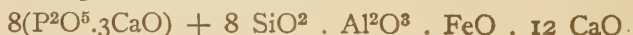
CARNOT et RICHARD ont établi la formule indiquée plus haut en se basant sur l'analyse de ces cristaux, à savoir :

H^3PO^4	29,65 %
SiO^2	12,42 %
Al^2O^3	2,76 %
CaO	53,20 %
FeO	1,80 %
MnO^2	traces
MgO	traces
Total	99,83 %

Ces nombres correspondraient exactement à la formule

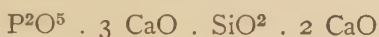


que l'on peut écrire aussi :



La composition des cristaux est celle d'un silicophosphate de chaux avec de très petites quantités d'oxyde de fer et d'alumine.

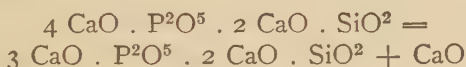
En effet, en remplaçant celles-ci par des proportions équivalentes de chaux, on a la formule très simple indiquée plus haut, soit :



Th. DIECKERMANN et Ed. HOUDREMONT (1), dans leur étude sur les combinaisons de CaO et de P^2O^5 et leurs relations avec les scories Thomas, prétendent que le silicophosphate de Carnot se formerait par refroidissement lent d'une fusion renfermant



d'après l'équation



Ils admettent que le rôle des scories Thomas agissant comme engrais doit être attribué à la grande solubilité de ce silicophosphate formé par refroidissement lent.

Jacob LUKASZCZYK et ROSENBERG (2) ont introduit dans la scorie en fusion, de la silice sous forme de scorie de silicate de fer, en morceaux, ou en poudre, dans le but d'augmenter la solubilité des scories Thomas dans l'acide citrique; par contre, ils n'indiquent aucun détail relatif aux proportions.

(1) *Z. Anorg. Ch.*, 120, 129-149 (1921).

(2) *C. B.*, 802 (1929).

On peut déduire de ces divers travaux qu'il serait avantageux d'introduire dans les scories Thomas fondues, de la silice, pour augmenter leur solubilité dans l'acide citrique à 2 %. Il était donc intéressant de faire des essais analogues sur les phosphates naturels.

Nous avons vu qu'il était impossible de traiter des mélanges de phosphates naturels et de SiO^2 dans des creusets de graphite, en raison de la réduction des phosphates en phosphures. En effet, l'analyse révèle que la quantité de P^2O^5 contenue dans le phosphate brut avant cuisson, diminue très sensiblement; ainsi:

Le phosphate naturel renfermant 34,4 % de P^2O^5 , chauffé à 1.650°C sans addition de silice dans des creusets de graphite et argile, perd, pendant la cuisson 5,7 % de P^2O^5 ; la solubilité dans l'acide citrique à 2 % de P^2O^5 restant est de 0,43 %, soit 1,55 % de P^2O^5 total.

Fusion de Phosphates naturels avec addition de sable dans des creusets de graphite et argile

Au contraire, le phosphate naturel additionné de 15 % de SiO^2 , chauffé à la même température, dans les mêmes creusets, ne renferme plus que 9,69 % de P^2O^5 total, mais 1,2, soit 12,4 % de P^2O^5 total restant sont solubles dans l'acide citrique à 2 %.

Nous vérifions bien que la solubilité de P^2O^5 est beaucoup plus grande si la scorie a été additionnée de silice à la fusion.

**Fusion de Phosphates naturels avec addition de sable
dans des creusets en MgO**

Pour empêcher la libération de P^2O^5 pendant la cuisson des phosphates avec addition de SiO^2 dans les creusets de graphite, nous avons employé des creusets de MgO. Il n'y a alors aucune perte de P^2O^5 comme le montre le tableau ci-dessous.

On peut résumer les résultats obtenus comme il suit :

Produit	Creuset	Tempé- rature	Durée min.	Add. SiO ₂	P ₂ O ₅		Soluble a. c. 2 %	Rapport solubilité au P ₂ O ₅ total	SiO ₂
					Avant	Après			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ph. Nat.	graphite et argile	1.650	20'	non	33,4 %	27,7 %	0,43 %	1,5 %	—
—	C. + arg.	—	—	15 %	—	9,69 %	1,2 %	12,4 %	22,5 %
—	C. pur	—	—	non	—	31,4 %	—	—	—
—	MgO	1.350	—	15 %	—	28,4 %	—	—	17,0 %
—	—	1.400	—	15 %	—	28,8 %	3,37 %	11,7 %	16,0 %
—	—	1.450	—	15 %	—	28,8 %	—	—	16,3 %
—	—	1.500	—	15 %	—	28,3 %	3,86 %	13,4 %	16,02 %
—	—	1.550	—	15 %	—	22,1 %	—	—	20,5 %
—	—	1.600	—	15 %	—	26,7 %	4,77 %	17,8 %	14,5 %

1° Un mélange de 85 % de phosphates naturels et 15 % de SiO_2 a été porté à la température de 1.400°C pendant 20 minutes. L'analyse a donné :

P^2O^5 total	28,8 %
P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 %	3,37 %
Soit 11,7 % de P^2O^5 total.	

2° Ce même mélange chauffé à 1.500°C pendant 20 minutes a donné :

P^2O^5 total	28,7 %
P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 %	3,86 %
Soit 13,4 % de P^2O^5 total.	

3° Finalement, la température a été portée à 1.600°C et on a obtenu :

P^2O^5 total	26,7 %
P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 %	4,77 %
Soit 17,8 % de P^2O^5 total.	

On a vu plus haut que les phosphates naturels, sans addition de SiO_2 , chauffés à 1.650°C , avaient une solubilité de 1,55 % seulement, dans l'acide citrique à 2 %.

Par addition de silice, cette solubilité devient donc nettement plus grande : elle passe de 1,55 % à 11,7 %, 13,4 %, et finalement à 17,8 % de P^2O^5 total.

Ces résultats sont cependant inférieurs à ceux que donne l'attaque citrique des scories Thomas ; la raison en est facile à donner :

Nous voulions former un silicophosphate de chaux en nous rapprochant le plus possible des réactions qui ont lieu lors du procédé Thomas. Or, dans l'acier traité au convertisseur Thomas, le silicium et le phosphore se trouvent à l'état d'éléments Si et P; en les oxydant, on obtient P^2O^5 et SiO^2 , tous deux à l'état naissant, et par suite de réactivité plus grande que la silice préparée à l'avance (1).

On pouvait espérer que la quantité de silicophosphate de chaux supposée augmenterait encore par un chauffage à très haute température d'un mélange de phosphate de chaux et de silice.

L'essai fut fait au chalumeau à oxygène qui donne une température supérieure à $2.000^{\circ} C$.

Le produit refroidi, moulu et passé entre les tamis 240 et 280, agité à froid pendant 45 minutes dans l'acide citrique à 2 % donna à l'analyse:

P^2O^5 total	40,06 %
P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 %	21,30 %
Soit 53 % de P^2O^5 total.	

Il est donc bien établi que l'influence de la silice croît nettement avec la température. *Elle entre en combinaison et devient attaquable à l'acide citrique.* En effet:

(1) Suivant cette hypothèse, en traitant au convertisseur à la fois de la fonte grise [riche en Si et de la fonte Thomas (2 % P et 0,6 % Si)], on devrait obtenir une plus forte proportion de silicophosphate; nous n'avons pas de vérification industrielle.

SiO ² totale	13,9 %
SiO ² soluble dans l'acide citrique à 2 %	4,6 %
Soit 33,1 % de SiO ² totale.	

Ainsi nous voyons, d'une part, que la solubilité dans l'acide citrique, de l'acide phosphorique des scories Thomas est beaucoup plus grande que celle des phosphates naturels, et, d'autre part, que cette solubilité peut être encore accrue par addition de silice à la fusion, soit à la scorie, soit aux phosphates naturels.

Cette silice entre bien en réaction puisqu'elle devient attaquable par l'acide citrique dans la proportion de 33,1 %, mais rien ne démontre qu'elle est sous forme de silicophosphate. Les silicates de chaux simples sont également attaqués par les acides faibles.

**Essais d'augmentation de la solubilité des Scories
et des Phosphates naturels à température moyenne
(1.000° C. environ)**

Nous avons alors cherché à abaisser la température de réaction en mélangeant aux phosphates naturels un corps susceptible de se décomposer à température plus basse en donnant de la silice à l'état naissant; on sait que le fluosilicate de potasse se décompose vers 750° de la façon suivante:



Si le gaz SiF_4 est en présence de vapeur d'eau, on obtient SiO_2 naissante; nous avons appliqué cette réaction au phosphate de calcium dans le but d'obtenir le silicophosphate de chaux présumé



Le mélange utilisé se composait de 50 % de phosphates naturels et 50 % de K^2SiF_6 ; la cuisson a duré deux heures, avec un courant de vapeur surchauffée. On a obtenu les quantités suivantes:

P^2O^5 total 19,6 %

P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 % 7,3 %

Soit 37,3 % de P^2O^5 total.

Mais nous remarquerons qu'on obtient également du phosphate de potasse très soluble dans l'eau seule, d'après la réaction suivante:



ce qui peut expliquer plus simplement la solubilité dans le réactif citrique.

Dans le but de produire l'eau également, au sens même de la réaction, nous avons eu l'idée d'ajouter au mélange indiqué au-dessus, du kaolin qui se déshydrate vers 700°C .

L'analyse nous donna:

P^2O^5 total 19,85 %

P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 % 2,49 %

Soit 14,65 % de P^2O^5 total.

Les résultats sont encore faibles et la raison de l'insuccès s'explique de la façon suivante:

Il y a formation, à la température considérée, de cryolithe AlF^6K^3 très stable et l'action de KF est diminuée.

Combustion de ferrosilicium mélangé au Phosphate naturel

Parallèlement à ces expériences, nous avons essayé une autre méthode de formation du silicophosphate de chaux. La combustion du ferrosilicium donnant de la silice naissante très réactive, on l'ajouta au phosphate naturel, et un mélange de 200 grammes de phosphates naturels plus 100 grammes de ferrosilicium fut chauffé à 1.450°C .

Lors d'un premier essai, le ferrosilicium en brûlant, réduisit les phosphates naturels en phosphure, d'où dégagement de PH^3 à l'air humide, reconnaissable à son odeur d'ail.

La voie suivie semblait pourtant heureuse, car sur 7,1 % de P^2O^5 total, 1,5 % soit 20 % de P^2O^5 total étaient solubles dans l'acide citrique à 2 %.

Une addition d'oxyde de fer au mélange de phosphates naturels et de ferrosilicium, pour diminuer la réduction du phosphate en phosphure, a permis d'augmenter la solubilité dans l'acide citrique.

Expérience: 300 grammes de phosphates naturels, 50 grammes de Fe^2O^3 en 50 grammes de ferrosilicium furent ainsi chauffés à 1.450°C environ; on obtint:

P^2O^5 total	14,8 %
P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 %	4,63 %
Soit 31,3 % de P^2O^5 total.	

Malheureusement, malgré l'addition de Fe^2O^3 , il y eut encore réduction de phosphate en phosphure.

Nous avons alors remplacé Fe^2O^3 par BaO^2 , dont la décomposition devait faciliter la combustion du ferrosilicium.

Un mélange de 300 grammes de phosphates naturels, 100 grammes de ferrosilicium et 250 grammes de BaO^2 s'enflamma rapidement; l'analyse donna :

P^2O^5 total	12,9 %
P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 %	5,5 %
Soit 42,6 % de P^2O^5 total.	

Ainsi, en brûlant du ferrosilicium en présence de phosphates naturels, on peut accroître considérablement la solubilité de ces derniers dans l'acide citrique. L'influence de la silice paraît donc certaine.

Toutefois, l'hypothèse du silicophosphate n'est pas du tout démontrée.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DE $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

CHIMIQUEMENT PUR

DANS L'ACIDE CITRIQUE A 2 %

Nous avons travaillé, jusqu'à présent, avec une matière première impure; il était intéressant de savoir comment se comporteraient les corps chimiquement purs.

Le phosphate tricalcique vendu sous le nom de chimiquement pur, a une composition très variable suivant les fabricants et même deux flacons d'une même maison peuvent varier considérablement.

De nombreux chimistes prétendent que le phosphate tricalcique n'existe pas, mais que le corps dénommé ainsi serait un mélange de phosphate tétracalcique et de phosphate tricalcique.

ZINZADZÉ (1), par contre, dans sa thèse, affirme avoir obtenu du phosphate tricalcique cristallisé.

Nous avons préparé le phosphate tricalcique d'une façon toujours uniforme et n'avons eu qu'à nous louer du résultat obtenu. En effet, le corps obtenu par

(1) ZINZADZÉ: Thèse Paris, 1932.

précipitation d'une solution ammoniacale de chlorure de calcium par une solution de phosphate d'ammoniaque répondait exactement à la formule du phosphate tricalcique.

Pour opérer dans des conditions comparables à celles de nos précédents essais, nous avons dû fondre le phosphate tricalcique pur, poudre impalpable, de façon, à obtenir, après pulvérisation et tamisage, des grains de la grosseur désirée, c'est-à-dire passant par le tamis n° 240, et refusés par le n° 280.

La fusion de ce corps est assez délicate. Au four électrique, le phosphate subit l'action réductrice du graphite.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons fondu le phosphate de chaux au chalumeau à oxygène, et avons pu, de ce fait, éviter toute réaction inopportune.

La poudre impalpable de phosphate de chaux préalablement comprimée à la presse hydraulique, en pastilles de quelques centimètres de diamètre a été fondue. La masse refroidie a l'aspect de la porcelaine; son broyage et son tamisage ne présentent pas de difficultés.

Les résultats obtenus furent tout à fait contraires à ceux que nous attendions.

Tandis que dans le cas où les phosphates naturels sont chauffés à 1.650° C, il y a disparition quasi totale de la solubilité dans l'acide citrique à 2 %, *le phosphate de chaux fondu devient très soluble dans ce réactif*; l'analyse accuse en effet :

P^2O^5 total	44,7 %
P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 %	36,1 %
Soit 81 % de P^2O^5 total.	

Pour comparer le comportement des phosphates naturels chauffés à la même température, nous les avons fondus également à la flamme du chalumeau. et avons obtenu :

P^2O^5 total	29,6 %
P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 %	11,35 %
Soit 38,4 % de P^2O^5 total.	

De même les scories Thomas fondues au chalumeau voient leur solubilité dans l'acide citrique à 2 % s'élever également et passer de 51 % à 65 %.

Ces résultats, surprenant *a priori*, ont été reproduits de nombreuses fois. Nous n'avons rien trouvé d'analogue dans la littérature existante; celle-ci se résume à quelques mots du chimiste SAUSSURE « le phosphate tricalcique fondu ressemble à de la porcelaine ».

Nous avons émis plusieurs hypothèses pouvant expliquer les résultats obtenus.

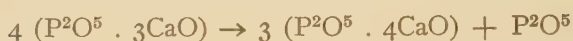
Le phosphate tricalcique employé $Ca^3(PO^4)^2$ contient exactement 45,7 % de P^2O^5 ; l'analyse de la substance fondue ayant donné 44,7 % de P^2O^5 , il y a perte de P^2O^5 (1,1 %).

Première Hypothèse:

Transformation en phosphate tétracalcique

L'hypothèse que le phosphate tricalcique s'était partiellement modifié en phosphate tétracalcique devenait plausible, d'autant que DIECKMANN et HOUTREMONT (1) prétendent que ce sel possède une très grande solubilité — jusqu'à 92 % — dans l'acide citrique à 2 %.

L'équation de transformation



montre qu'il y a en effet volatilisation de P^2O^5 .

La masse, à l'aspect de porcelaine, obtenue plus haut, fut refondue plusieurs fois consécutives dans l'espoir d'arriver à la teneur théorique de 38,81 % de P^2O^5 , qui correspond au phosphate tétracalcique; les analyses donnèrent les résultats ci-contre:

Après la 1 ^{re} cuisson		44,7 % de P^2O^5	
— 2 ^e —		44,6 %	—
— 3 ^e —		44,6 %	—
— 4 ^e —		44,6 %	—
— 5 ^e —		44,6 %	—

Simultanément nous avons cherché la solubilité des corps refondus dans l'acide citrique à 2 %.

Celle-ci fut:

(1) *Z. Anorg. Chem.*, 120, 129-149 (1921).

Après la 1^{re} cuisson 36,1 % soit 80,7 % de P^2O^5 total

— 2^e — 37,8 % — 84,6 % — —

— 3^e — 38,9 % — 87,2 % — —

— 4^e — 39,1 % — 87,6 % — —

— 5^e — 39,1 % — 87,6 % — —

Ainsi, la quantité de P^2O^5 total reste constante et égale à 44,6 % malgré les fusions répétées; ce chiffre s'écarte fortement de 38,81 % correspondant au pourcentage de P^2O^5 dans le phosphate tétracalcique.

La transformation du phosphate tricalcique en phosphate tétracalcique, si elle existe, n'atteint donc qu'un faible pourcentage de la masse, soit à peu près 11 % du total.

La solubilité dans l'acide citrique à 2 %, par contre, augmente après la première cuisson, pour se stabiliser après la quatrième.

Deuxième Hypothèse:

Formation d'une émulsion solide de $P^2O^5 \cdot CaO$ et de CaO

Une deuxième hypothèse consiste à admettre que nous sommes en présence de métaphosphate de chaux — vraisemblablement hexamétaphosphate — formé d'après la réaction suivante:



La solubilité de ce dernier s'expliquerait par le fait que le métaphosphate se trouve réparti très finement dans une masse de CaO, donc sous forme d'une émulsion solide.

Agitée dans l'eau, la masse donne effectivement une réaction franchement alcaline; l'intensité de la couleur de l'indicateur, dans notre cas la phénolphthaleïne, augmente progressivement pendant trois jours environ, se maintient quelque temps stable pour disparaître peu à peu et devenir nulle.

Il est vraisemblable que la mise en liberté d'alcali est limitée jusqu'au moment où la liqueur contient suffisamment de chaux à l'état de Ca(OH)^2 pour attaquer le métaphosphate et le convertir en orthophosphate tricalcique, à réaction neutre sur la phthaléine.

Cette émulsion supposée de métaphosphate et de chaux se dissout presque complètement dans l'acide citrique à 2 %.

Propriétés du Métaphosphate de chaux

Pour voir de quelle manière se comporte, dans les mêmes conditions, le métaphosphate de chaux *seul* chimiquement pur, obtenu *par fusion* du phosphate monocalcique selon la réaction:



nous l'avons fondu au chalumeau et avons obtenu un corps complètement transparent qui n'accuse aucune réaction alcaline dans l'eau, et qui résiste presque complètement à l'action de l'acide citrique à 2 %; on ne trouve, en effet, dans la solution que 2,3 % de

P^2O^5 soluble, soit le 3,19 % de P^2O^5 total, tandis que l'émulsion de métaphosphate et de chaux se dissout complètement.

FUSION DE P^2O^5 . CaO AVEC DE LA CHAUX. ($2CaO$)

En refondant au chalumeau le métaphosphate de chaux obtenu précédemment avec la quantité théorique de CaO nécessaire pour former l'orthophosphate tricalcique, on a obtenu une masse porcelanique ressemblant exactement à celle qui a été mentionnée lors de la fusion de l'orthophosphate tricalcique (voir page 28).

L'analyse donne :

CaO	53.5	%
P^2O^5 total	46.5	%
P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 %	27,0	%

Soit 58 % de P^2O^5 total.

L'augmentation considérable de solubilité du P^2O^5 dans l'acide citrique à 2 % est indiscutablement due à l'addition de chaux.

L'acide citrique attaquant tout d'abord la chaux libre, repartie dans la masse semblable à une éponge, agirait ensuite sur le métaphosphate qui forme le squelette de cette masse; la répartition extrêmement fine des particules du métaphosphate faciliterait l'action de l'acide, action faible au contraire, dans le cas du métaphosphate vitreux seul, très dur à pulvériser.

**Essais de fusion du Superphosphate
avec et sans addition de chaux**

Des essais similaires sur un produit industriel, le superphosphate, ont été exécutés. Ce dernier sel contenait 18,85 % de P^2O^5 total sous forme de $Ca(H^2PO^4)^2$ dont 13,15 %, soit 70 % de P^2O^5 total étaient solubles dans l'acide citrique à 2 %.

Chauffé à 1.400° C, le phosphate monocalcique du superphosphate se transforme en métaphosphate de chaux.



La solubilité dans l'acide citrique à 2 % tombe à 61 % du P^2O^5 total.

Ce même corps, additionné de chaux-vive et recuit à 1.400° C, voit sa solubilité, dans l'acide citrique à 2 %, diminuer jusqu'à 37 % de P^2O^5 total; il s'est produit de l'orthophosphate de chaux selon la réaction



Au contraire, en reprenant le dernier produit obtenu après chauffage à 1.400° C, à une température de 2.000° C, on fait remonter à 88 % de P^2O^5 total la solubilité dans l'acide citrique à 2 %.

On peut donc admettre qu'il s'est reformé du métaphosphate disséminé en émulsion solide dans la chaux, comme celui mentionné plus haut.

Résumons d'abord les essais précédents dans le tableau suivant :

Superphosphate brut

1° Avant la cuisson:

P²O⁵ total 18,85 %

P²O⁵ soluble dans acide citrique à 2 % 13,15 %

Soit 70 % de P²O⁵ total.

2° Cuit à 1.400° C:

P²O⁵ total 17,7 %

P²O⁵ soluble dans acide citrique à 2 % 10,9 %

Soit 61 % de P²O⁵ total.

3° Cuit à 1.400° C avec addition de chaux:

P²O⁵ total 20,08 %

P²O⁵ soluble dans acide citrique à 2 % 7,45 %

Soit 37 % de P²O⁵ total.

4° Fondu au chalumeau après addition de chaux:

P²O⁵ total 23,1 %

P²O⁵ soluble dans acide citrique à 2 % 20,3 %

Soit 88 % de P²O⁵ total.

Note. — En étudiant le tableau ci-dessus, on remarque que, dès la première cuisson, la teneur en acide phosphorique total a quelque peu diminué pour remonter sensiblement dans les cuissons suivantes.

L'explication en est simple:

Il s'est produit, lors de la première cuisson du superphosphate, une perte d'acide phosphorique provoquée par la pré-

sence de silice. Au cours des cuissons suivantes on a observé un abondant dégagement de SO^3 provenant de l'acide qui imprègne le sel.

On peut être surpris des chiffres relativement bas de la solubilité dans l'acide citrique à 2 % du superphosphate brut (70 %).

Nous rappelons ce que nous avons dit au début ; pour nous maintenir, autant que possible dans les mêmes conditions lors de nos recherches relatives à la solubilité du produit dans l'acide citrique à 2 %, nous employons uniquement les grains passant par le tamis 240 et retenus par le tamis 280, et limitons l'action de l'acide citrique à 45 minutes. En fait, le produit commercial brut est nettement plus fin.

**Preuves de la présence du Métaphosphate
dans le corps obtenu par fusion de P^2O^5 . 3CaO**

Nous avons essayé de prouver la formation de métaphosphate de chaux dans le produit de fusion du phosphate tricalcique.

1° Preuve de la présence des ions PO^3

a) QUALITATIVEMENT

En attaquant pendant quelques minutes par un acide *organique* le produit de fusion finement *moulu*, on libère de l'acide métaphosphorique. Nous avons filtré la solution et ajouté une liqueur d'albumine *fraîche*.

La coagulation de cette dernière a eu lieu après un temps variant de l'instantané à 5-6 heures.

Note. — Nous avons fait en marge de notre travail une petite étude sur la coagulation d'une solution aqueuse d'albumine par l'acide métaphosphorique en présence d'autres acides.

Nous avons pu nous rendre compte que l'acide métaphosphorique précipite toujours l'albumine, mais que cette coagulation est retardée par différents acides, entre autres l'acide citrique et l'acide orthophosphorique. Les acides minéraux transforment, en un temps plus ou moins long, l'acide métaphosphorique en acide ortho. Pour cette raison nous avons dû les abandonner dans les essais de libération de l'acide méta. Des solutions d'albumine laissées plusieurs jours en présence d'acide orthophosphorique, ne présentaient aucun louche après ce laps de temps.

b) QUANTITATIVEMENT

Une méthode mise au point par M. CHU YU KWONG au laboratoire de chimie industrielle nous a rendu possible le dosage de l'acide métaphosphorique.

Il fut trouvé 4,2 % de P^2O^5 . CaO.

Recherche de CaO libre dans le corps obtenu par fusion

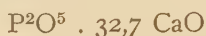
Les 4,2 % de métaphosphate dosés dans le corps correspondent à 3,36 % de chaux libre. Nous avons essayé premièrement de la déceler qualitativement et ensuite de la doser.

I° QUALITATIVEMENT

a) La poudre pulvérisée finement fut agitée pendant trois heures dans de l'eau pure, exempte de CO^2 , à la température ordinaire.

La solution fut filtrée dans une atmosphère exempte également de toute trace d'acide carbonique, pour éviter la formation éventuelle de CaCO^3 .

On a trouvé dans la solution filtrée une quantité de P^2O^5 et de CaO correspondant à la formule:



Un essai comparatif, fait simultanément avec du phosphate tricalcique pur, *non fondu*, a donné à l'analyse un résultat correspondant à la formule:



avec un très léger excès de P^2O^5 .

Ainsi, la fraction du phosphate tricalcique non fondu, dissoute dans l'eau pure à la composition du phosphate tricalcique, tandis que la partie soluble du phosphate tricalcique *fondu au chalumeau* renferme un gros excès de CaO par rapport à la composition $\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 3 \text{ CaO}$.

L'eau a dissous sélectivement la chaux libre.

Note. — ETUDE PARALLÈLE SUR LE PHOSPHATE TRIBARYTIQUE FONDU.

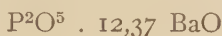
Nous avons voulu nous rendre compte si l'orthophosphate de baryum réagissait de la même façon que celui de la chaux.

Nous avons fondu dans les mêmes conditions ce sel au

chalumeau, et avons obtenu également une masse à l'aspect de porcelaine.

Ce sel, moulu et tamisé au tamis 280, fut agité pendant trois heures dans de l'eau pure, et on analysa le filtrat. On a eu soin d'éliminer, pendant ces opérations, tout contact avec l'acide carbonique de l'air.

Les analyses donnèrent la formule :

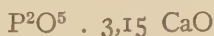


Remarquons que l'orthophosphate de baryum non chauffé, agité dans de l'eau pure dans les mêmes conditions, resta inchangé, et que la partie dissoute, très faible, correspond à la formule :



Ces essais nous démontrent que le phosphate de baryum se comporte de la même manière que le phosphate de chaux.

b) La poudre provenant du phosphate fondu fut agitée pendant dix minutes dans de l'acide citrique à 0,7 % ; l'analyse de la liqueur filtrée donna une quantité de P^2O^5 et de CaO correspondant à la formule :



L'acide citrique dans une action prolongée ne dissout pas sélectivement la chaux. La diminution de CaO par rapport au premier essai montre que la solution renferme principalement de l'orthophosphate de chaux. C'est la petite quantité de l'acide métaphosphorique attaquée qui coagule l'albumine dans l'essai de recherche des ions PO^3 .

c) Il était intéressant de voir l'action très rapide d'un acide dilué sur la dissolution sélective de la chaux. Alors que dans l'essai précédent nous avons agité la poudre pendant dix minutes dans de l'acide citrique à 0,7 %, nous avons usé cette fois-ci d'un autre stratagème :

Quelques grammes de phosphate tricalcique fondu et finement pulvérisé furent mis sur une petite essoreuse et lavés en 5-6 secondes avec 200 cm³ d'acide citrique à 1 %. Cette fois le rapport entre P²O⁵ et CaO augmenta ainsi que nous le montre l'analyse :

$$\frac{\text{P}^2\text{O}^5}{3 \text{ CaO}} = \frac{0,238}{0,86}$$

soit exprimé en formule :



La même quantité de phosphate fut traitée de façon identique par 200 cm³ de

$$\frac{\text{N}}{\text{HCl}} = \frac{25}{25}$$

L'analyse du filtrat nous donna les teneurs suivantes :

$$\frac{\text{P}^2\text{O}^5}{3 \text{ CaO}} = \frac{0,18}{0,262}$$

soit exprimé en formule



Nous voyons ici encore que l'acide minéral donne un rapport entre les deux constituants, tendant à se rapprocher de la formule $P^2O^5 \cdot 3CaO$, c'est-à-dire du phosphate tricalcique. L'attaque par l'acide citrique au contraire nous donne une formule s'écartant nettement de $P^2O^5 \cdot 3CaO$.

d) L'essai d'isolement de CaO libre par la glycérine anhydre n'a pas donné de résultat ; le phosphate fondu, moulu finement et traité pendant six heures à une température de $180^\circ C$, dans ce liquide resta insoluble. On peut expliquer cet échec par la cuisson à très haute température de la chaux, fait qui la rend « non réactive ».

e) Nous avons subi le même échec en essayant d'extraire la chaux libre de notre corps par une solution de sucre à 20 %. Les raisons sont les mêmes que celles indiquées sous *d)*.

f) Cinq grammes de corps fondu furent mis à bouillir pendant douze heures dans du phénol avec réfrigérant ascendant. Le phénol filtré et chassé, nous eûmes un résidu indosable mais où la chaux semblait dominer. En effet, le molybdate d'ammoniaque colora simplement la liqueur en jaune, tandis que l'oxalate d'ammoniaque donna un louche caractérisant l'oxalate de chaux.

Dosage quantitatif de la Chaux libre

Il ne nous restait plus qu'à vérifier par dosage, si la quantité de CaO libre théorique correspondant au métaphosphate était identique à la chaux libre trouvée expérimentalement. Deux moyens se présentaient :

1° La méthode de Tananaeff et Külberg (1) consiste à agiter le corps à doser avec une solution de HgCl^2 , en y incorporant des billes de verre. On filtre, lave à fond le résidu, agite avec une solution de KI et titre acidimétriquement.



Le pourcent de CaO libre se calcule d'après la formule :

$$\frac{\text{T. HCl/CaO} \cdot \text{V} \cdot 100}{\text{P}} = \% \text{ de chaux libre, où}$$

V = ecm. Hcl employés.

P = poids du corps.

T. HCl/CaO = Titre de O, I N HCl en g. CaO.

Cette méthode est assez longue, car il faut agiter pendant des heures pour que HgCl^2 et CaO libre réagissent quantitativement pour donner HgO qui déplace la potasse de KI .

En solution aqueuse nous avons obtenu 4,03 et 4,12 % de chaux.

(1) Z. Anal. Chem., 5-6, 179-183 (1932).

Légèrement soluble, l'orthophosphate tricalcique s'hydrolyse. Les deux nombres 4,03 et 4,12 sont donc sûrement trop élevés. Nous avons alors remplacé l'eau par l'alcool absolu, mais cette fois-ci il nous a été impossible de dépasser 2,1 % de chaux libre.

La deuxième méthode est basée sur le procédé de dosage de l'ammoniac par distillation en présence d'une base. Il suffisait dans notre cas de procéder inversement, c'est-à-dire d'incorporer dans un ballon une quantité connue de notre phosphate de chaux fondu avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. La chaux libre déplace l'ammoniaque, celle-ci est titrée acidimétriquement.

Un premier essai, effectué en solution aqueuse, donna une teneur de chaux de 3,91 %, chiffre trop élevé d'après la remarque faite plus haut.

En solution dans l'alcool absolu, le pourcent tomba à 3,36 %.

La quantité théorique de chaux libre correspondant à la teneur de métaphosphate de chaux, trouvé selon la méthode de M. CHU, est égale à 3,31 % ; le dosage effectif nous donne 3,36 % : l'accord est très satisfaisant.

**Recherche de l'orthophosphate de chaux
dans le phosphate tricalcique fondu**

PREUVE QUALITATIVE

Une méthode décrite par M. TRAVERS pour décélérer à *sec* la présence d'orthophosphate dans un corps quelconque, nous a permis de prouver la présence d'orthophosphate de chaux dans notre corps.

La méthode de l'auteur est basée sur le fait que le mélange d'un orthophosphate, broyé dans un mortier avec quelques cristaux de nitrate d'argent, prend la teinte jaune caractéristique de l'orthophosphate d'argent PO^4Ag^3 .

Si on broie au mortier l'orthophosphate de chaux chauffé à 2.000°C avec des cristaux de nitrate d'argent, on ne constate le jaunissement de la masse qu'au bout de plusieurs minutes.

En broyant séparément du métaphosphate de chaux chimiquement pur avec du nitrate d'argent, on n'obtient aucune coloration jaune; par contre, si à ce mélange nous ajoutons une quantité très faible de CaO , la coloration apparaît. Le broyage faciliterait donc la réaction inverse, passage du méta à l'ortho.

Nous verrons plus loin que l'apparition retardée de la teinte jaune caractérisant l'orthophosphate d'argent Ag^3PO^4 n'était due qu'à la passivité du corps, celui-ci ayant été fondu à 2.000°C .

ESSAIS DE DOSAGE QUANTITATIF

Nous avons essayé de doser approximativement l'orthophosphate de chaux dans le sel fondu au chalumeau, en agitant le corps moulu très fin avec du nitrate d'argent en solution aqueuse. On a mis dans un flacon peint extérieurement en noir, 10 gr. de phosphate, 10 gr. de AgNO_3 , 150 cm^3 d'eau et une vingtaine de perles en verre. Le tout fut abandonné pendant 48 heures à la machine à agiter. Le phosphate d'argent qui s'était formé fut dissous dans de l'ammoniaque et analysé.

Deux dosages donnèrent 6,7 %, soit 14,67 % et 5,3 %, soit 11,12 %.

L'orthophosphate peut être difficilement dosé par cette méthode.

Un essai effectué sur de l'orthophosphate de chaux pur dans les mêmes conditions, ne donna que 8.3 % soit 17,75 d'orthophosphate. La méthode est donc qualitative, mais non quantitative.

Nous sommes donc en présence d'un mélange de:

10,5 % de phosphate tétracalcique (dosé indirectement d'après la perte de P^2O^5).	P^2O^5 4 CaO
5,86 % de métaphosphate de chaux (dosé directement)	P^2O^5 . CaO
3,31 % de chaux libre (dosé directement)	CaO
80,33 % d'orthophosphate de chaux (par différence)	P^2O^5 . 3 CaO

Le phosphate tétracalcique est connu comme très soluble dans l'acide citrique; nous avons montré que l'émulsion de métaphosphate et de chaux l'était également. L'attaque facile par l'acide citrique de ces deux phosphates désagrège la masse et en particulier l'orthophosphate qui devient très soluble dans l'acide citrique.

Essais de préparation de P^2O^5 . 4 CaO par voie humide

Pour obtenir ce corps, nous avons suivi la méthode décrite dans Gmelin-Kraut, en précipitant du phosphate tricalcique pur, le lavant, et en faisant 16 cuissons répétées de 4 à 5 heures à l'ébullition, en changeant chaque fois l'eau; nous sommes arrivés à un corps dont les teneurs en P^2O^5 et CaO sont respectivement de 43,85 % et 56,19 %, ce qui correspondrait à un mélange de 27,8 % de phosphate tétracalcique et de 72,2 % de phosphate tricalcique.

Ce corps, calciné à 600° , se dissout complètement dans l'acide citrique; il nous est impossible de déterminer cette solubilité dans les conditions que nous nous sommes imposées au début, car le produit final est une poudre impalpable traversant tous les tamis.

La chaux de ce mélange paraît fortement liée à l'acide.

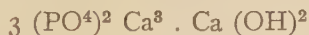
En solution aqueuse, par action de $CINH^4$, nous avons décelé dans un premier essai 1,31 % et dans un second 1,29 % de chaux libre.

En remplaçant l'eau par l'alcool absolu, nous n'avons trouvé que 0,21 % de chaux. Ce faible pourcentage tomberait certainement à zéro si l'on pouvait éliminer rigoureusement toute l'humidité contenue soit dans l'alcool, soit dans le sel.

Des dosages de chaux parallèles furent effectués sur des prises de phosphate tricalcique chimiquement pur, n'ayant subi aucune préparation.

En solution aqueuse nous avons trouvé 1,12 %, 1,09 %. En solution alcoolique, le pourcentage tomba à 0,084 %, c'est-à-dire devint pratiquement nul.

Note. — Ce phosphate tétracalcique, obtenu à partir de phosphate tricalcique *par voie humide*, nous paraît être plutôt de l'hydroxyapatite



dont les teneurs respectives en P^2O^5 et CaO sont 42,5 % et 56 %. Notre corps renferme 56,19 % de chaux, donc presque exactement la quantité théorique. Le léger excès de P^2O^5 , soit 1,35 %, s'expliquerait par un peu d'acide adsorbé.

Essai de préparation de $\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 4 \text{CaO}$ par voie sèche

Un mélange de $\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 3 \text{CaO}$ et de CaO avec excès de $\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 3 \text{CaO}$ par rapport à la quantité théorique pour obtenir le phosphate tétracalcique, fut exposé à la flamme du chalumeau à oxygène. La fusion nous donna un corps opaque à l'intérieur duquel on remarquait des paillettes brillantes complètement

transparentes et biréfringentes. Les % respectifs de P^2O^5 et de CaO étaient :

40,4 % de P^2O^5

59,72 % de CaO

En admettant que toute la chaux ait réagi, on se trouverait en présence d'un mélange de 77,25 % de $P^2O^5.4CaO$ et de 22,75 % de $P^2O^5.3CaO$.

La solubilité dans l'acide citrique des grains passant entre les tamis 240 et 280 est de 35,1 %, soit 73 % de P^2O^5 total.

On peut se demander pour quelle raison la solubilité du phosphate tétracalcique obtenu par fusion n'est pas supérieure à 73 % alors que celle du phosphate tricalcique fondu a atteint 88 %. Nous remarquerons que la masse obtenue renfermait des parties vitrifiées très dures, et par suite plus rebelles à l'action des acides.

Il était intéressant de doser la chaux libre dans ce corps par la méthode à $ClNH^4$. Même en opérant dans l'alcool absolu, nous avons obtenu une teneur de chaux libre de 5,4 %. Nous avons fait alors plusieurs fusions répétées en dosant la chaux libre chaque fois.

Le tableau ci-dessous donne les résultats :

1 ^{re} fusion	5,4	%	CaO libre
2 ^e —	4,7	%	—
3 ^e —	4,2	%	—
4 ^e —	4,02	%	—
5 ^e —	3,9	%	—
6 ^e —	3,85	%	—

Après diminution progressive, le pourcentage de chaux tend à se stabiliser vers 3,8 %.

Cette chaux peut provenir soit d'une réaction incomplète, soit de la transformation par fusion de l'orthophosphate.

Nous avons essayé de préparer le même corps en forçant la dose de chaux; nous avons dû abandonner le chalumeau à oxygène, celui-ci n'étant plus assez puissant, pour recourir au chalumeau oxyacétylénique. Dans ce dernier cas, le corps fut réduit à l'état de phosphure par CO, ce qui nous a empêché de faire les mesures attendues.

Conclusions

Les recherches que nous avons effectuées nous montrent que :

1° Le phosphate tricalcique subit à la fusion une transformation partielle. Ce corps qui a une composition définie se décompose vers 2.000° C en phosphate tétracalcique, en métaphosphate de chaux et en chaux libre. 80 % environ restent inchangés, sous forme de phosphate tricalcique.

Cette émulsion solide devient presque totalement attaquable à l'acide citrique à 2 %.

2° Il n'est pas démontré que la partie soluble des scories Thomas se compose de silicophosphate de chaux ainsi que le prétendent CARNOT, RICHARD, Th. DIECKERMANN et Ed. HOUDREMONT. Cette réactivité s'explique plutôt, d'après nous, par la présence d'une émulsion de phosphate tétracalcique, de chaux, de métaphosphate de chaux et de phosphate tricalcique. Les premiers étant très solubles dans l'acide, l'attaque laisse un squelette de phosphate tricalcique d'une finesse extrême, qui ne présente ensuite plus de difficultés pour se dissoudre à son tour. La solubilisation de la silice n'est pas du tout une preuve de la présence de silicophosphate de chaux. En effet, on peut expliquer cette attaque par la simple présence de silicate de chaux, vraisemblablement dicalcique, formé à haute température, et très facilement attaqué par les acides *faibles*.

3° On peut notablement augmenter la solubilité des scories Thomas en les exposant à la flamme du cha-

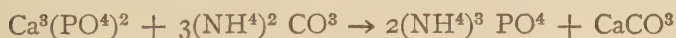
lumeau à oxygène. On peut admettre que l'orthophosphate est partiellement décomposé comme précédemment.

4° Le tiers de P^2O^5 des *phosphates naturels* est soluble dans l'acide citrique à 2 %. En chauffant ces minerais progressivement à des températures croissantes, on voit leur solubilité diminuer, pour tomber à 1,35 % à 1.650° C. En les fondant au chalumeau à oxygène, leur solubilité augmente au contraire considérablement, ce que nous avons déjà constaté avec les scories Thomas. Ici encore, la fusion du corps, en modifiant sa constitution, facilite l'action de l'acide citrique.

CHAPITRE III

ESSAIS DE FORMATION DE PHOSPHATE D'AMMONIAQUE EN PARTANT DES SCORIES THOMAS ET DES PHOSPHATES NATURELS

La synthèse classique du sulfate d'ammoniaque $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$, en partant du sulfate de chaux, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, nous a conduit à faire des recherches similaires, en prenant comme point de départ, au lieu du sulfate de chaux, des phosphates de chaux naturels ou des scories Thomas; on peut, en effet, espérer obtenir du phosphate d'ammoniaque d'après la réaction



le carbonate de CaO étant légèrement moins soluble que le phosphate.

MODE OPÉRATOIRE

Dans un décanteur d'un litre, on couvrait avec 200 cm^3 de solution ammoniacale commerciale à 180 gr. au litre, 5 gr. de la substance à traiter. Le débit

de l'acide carbonique arrivant par le bas du décanteur était réglé de façon que 3-4 bulles passent à la seconde. On avait ainsi une agitation constante de tout le contenu du récipient. La durée de l'opération fut fixée à 2 heures.

Dans les essais effectués à température plus élevée, on a dû employer l'autoclave. Dans ce cas, nous mettions 5 gr. de substance avec une solution ammoniacale de carbonate d'ammonium. L'autoclave était muni d'un agitateur, ce qui permettait un mélange très bien réparti, et évitait le dépôt du corps traité.

Essais sur le Phosphate tricalcique chimiquement pur

Pour nous rendre compte de quelle manière agissaient sur le phosphate de chaux chimiquement pur, très divisé, l'acide carbonique et l'ammoniaque à diverses températures, à la pression ordinaire et sous pression, plusieurs essais ont été effectués.

Température	P ² O ⁵ en solution sous forme de PO ⁴ (NH ⁴) ³	P ² O ⁵ soluble par rapport à P ² O ⁵ total
N° 1. 30-40° C	17,8 %	39,0 %
N° 2. 70° C	13,6 %	29,8 %
N° 3. 100° C	12,07 %	26,4 %
N° 4. 130° C	15,2 %	33,3 %
N° 5. 180° C	4,26 %	9,3 %

Le premier essai fut effectué à l'aide du décanteur ; les autres dans l'autoclave, car le carbonate d'ammonium se dissocie en ses composants à partir de 60° environ.

Nous voyons que les quantités de P^2O^5 solubilisé varient peu entre elles, et qu'elles se maintiennent jusqu'à température de 130° C entre 26 et 39 %.

A 180°, par contre, la solubilité tombe à 9,3 %. Ce phénomène s'explique aisément par la réversibilité de la réaction



En effet, en chauffant à 180° C du phosphate d'ammoniaque en présence de carbonate de chaux moulu, on obtient du phosphate de chaux et du carbonate d'ammoniaque ; on retrouve seulement 3 % de P^2O^5 sous forme soluble (phosphate d'ammoniaque), et le reste (97 %) sous forme de phosphate de chaux insoluble dans l'eau.

Essais sur le Phosphate tricalcique pur fondu au chalumeau

Des essais similaires ont été faits avec du phosphate de chaux fondu vers 2.000° C. Il est à remarquer que cette fois-ci, il a fallu broyer le corps, ce qui ne donne jamais une finesse aussi grande que dans le cas d'un précipité amorphe. Nous avons adopté, pour toutes les expériences décrites dans cette partie de notre travail, la portion passant facilement

par le tamis n° 280, contrairement aux essais de la première partie.

Température	P ² O ⁵ en solution sous forme de PO ⁴ (NH ⁴) ³	P ² O ⁵ soluble par rapport à P ² O ⁵ total
30-40° C	7,52 %	16,90 %
100° C	4,68 %	10,50 %
130° C	4,40 %	9,90 %
230° C	1,68 %	3,77 %

Ainsi que nous pouvons le voir, les résultats sont inférieurs à ceux du tableau précédent; la grosseur des grains est la seule raison de cette diminution de solubilité. L'effet de l'enrobage des grains par CO³Ca formé est plus important dans les cas des gros grains, et la réaction s'arrête plus tôt.

Attaque du Métaphosphate de chaux fondu

Le métaphosphate de chaux fondu étant un verre, comme nous l'avons vu dans la première partie, une attaque alcaline doit forcément être beaucoup plus énergique qu'une attaque acide.

Après broyage et tamisage, nous avons fait l'essai à l'autoclave, à la température de 130° C.

39,4 % de P²O⁵, c'est-à-dire 54,8 % de P²O⁵ total, ont passé en solution sous forme de phosphate d'ammoniaque. Il y a moins à craindre ici l'enrobage du grain par le carbonate de chaux, car le métaphosphate Ca(PO³)² ne renferme que 28 % de CaO, alors que l'orthophosphate tricalcique en contient environ 54 %.

Attaque des Scories Thomas

L'attaque a été effectuée sur une prise de 5 gr. de scories sélectionnées par le tamis n° 280. Après barbotage de deux heures dans la liqueur ammoniacale, la solution filtrée contenait 4,52 % de P^2O^5 , soit 28,1 % de P^2O^5 total, et 1,45 % de silice, soit 29 % de la silice totale. Il ne faut pas s'étonner de ce que la scorie se laisse assez facilement attaquer, en raison de sa formation à l'état fondu (voir première partie).

En prolongeant le barbotage de l'acide carbonique pendant 6 heures, la quantité de P^2O^5 soluble peut être augmentée de 3,23 %, ce qui en tout donna 7,75 %, soit 37,6 % de P^2O^5 total.

Attaque des Phosphates naturels

Des essais identiques ont été faits avec des phosphates naturels passés au tamis n° 280. Nous avons trouvé seulement 0,11 % de P^2O^5 dissous.

La nature des sels renfermés dans les phosphates naturels (apatites) est donc bien différente de celle des sels contenus dans les scories Thomas.

Attaque par $CO^3(NH^4)^2$ des Phosphates naturels fondus vers 2.000° C

Les phosphates naturels, fondus au chalumeau et attaqués par CO^2 et l'ammoniaque donnent 9,1 %, soit 30,7 % de leur P^2O^5 total. Ici encore, nous avons

la preuve que par fusion des phosphates naturels nous transformons le sel et le rendons beaucoup plus attaquable.

**Attaque du Phosphate dicalcique
par l'acide Carbonique et l'Ammoniaque**

Le phosphate dicalcique, étant relativement assez soluble dans l'eau, doit être nettement plus attaqua-ble par l'ammoniaque et l'acide carbonique, que le phosphate tricalcique. D'autre part, comme il contient moins de chaux que le tricalcique, l'enrobage des grains par le carbonate de chaux est moins à craindre.

Les essais ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire attaque de deux heures des grains passant facilement par le tamis n° 280.

La liqueur contenait 38,8 % de P^2O^5 . Le résidu fut rebroyé au mortier d'agate, et le carbonate de chaux dissous dans de l'eau chargée d'acide carbonique, sous pression de 20 kg. Cette eau contenait, après filtration, 0,6 % de P^2O^5 . Une nouvelle attaque du résidu donna 7,2 % de P^2O^5 soluble. Après un second traitement, identique au premier (nous trouvâmes 0,3 % de P^2O^5 dans l'eau de lavage), nous reprîmes une troisième fois le résidu pour le soumettre à l'action de CO^2 et NH^3 combinés. La liqueur filtrée nous donna 3,5 % de P^2O^5 .

Les résultats indiqués plus haut sont condensés ci-dessous :

	P ² O ⁵
	—
<i>Première attaque</i>	38,8 %
Eau de lavage du résidu (CO ² sous pression)	0,6 %
<i>Deuxième attaque</i>	7,2 %
Eau de lavage du résidu (CO ² sous pression)	0,3 %
<i>Troisième attaque</i>	3,5 %
Total	50,4 %

Le phosphate dicalcique contient 52,2 % de P²O⁵, donc 96,8 % ont été attaqués.

On tend donc vers l'attaque complète à condition d'éliminer CO³Ca formé.

Conclusions

1° Il est possible par l'action du carbonate d'ammoniaque sur :

le phosphate tricalcique précipité,
le phosphate bicalcique,
les scories de déphosphoration,
le phosphate naturel *fondu*,

de former du phosphate d'ammoniaque en proportions importantes et cela à température relativement basse ($< 70^{\circ}$ C).

La réaction ne semble pas complète.

2° A température élevée la réaction est réversible. Le phosphate d'ammoniaque se retransforme en phosphate de chaux.

3° Le carbonate de chaux formé enrobe les grains et arrête la réaction de CO^3Am^2 .

CHAPITRE IV

**PRÉCIPITATION DE PHOSPHATES
BI ET TRICALCIQUES
A PARTIR D'UNE SOLUTION
DE PHOSPHATE MONOCALCIQUE**

Généralités

Dans l'industrie du phosphate bicalcique on risque de précipiter du phosphate tricalcique, la neutralisation du monocalcique étant faite avec un lait de chaux dont la concentration en chaux est assez mal définie.

Le but recherché par l'industriel est l'obtention d'un sel entièrement soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Nous avons étudié le mécanisme des réactions, et surtout les conditions à remplir pour obtenir exclusivement le phosphate bicalcique, le plus intéressant, parce que plus soluble et plus facile à filtrer, parce que cristallin.

MODE OPÉRATOIRE ADOPTÉ

Dans un bac de 30 litres on agitait violemment, à l'aide d'agitateurs multiples, une solution de 100 gr. de phosphate monocalcique dans 10 litres d'eau. Au-dessus du bac était aménagé un récipient à eau de chaux dont nous laissions tomber le contenu dans la solution de phosphate à une vitesse de 4-5 gouttes par seconde.

Dès que le précipité formé nous paraissait assez important, nous le filtrions, prenions le PH de la liqueur, et remettions cette dernière dans le bac en poursuivant la précipitation. Au bout de six jours tout le phosphate de chaux était précipité.

Nous refîmes des expériences similaires en employant d'autres solutions basiques :



à concentration correspondante à celle de l'eau de chaux.

Les analyses des précipités ainsi que les PH des solutions sont condensés dans les tableaux ci-dessous.

Précipitation à l'eau de chaux

N° de précipitation	P _H de la solution P _H de départ : 3,5	Formule du précipité	Humidité	Nature du précipité
1	4,3	CaHPO ⁴ . 2H ² O	1,01 %	cristaux
2	4,3	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,3 %	cristaux
3	4,5	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,42 %	mélange de cristaux et de paillettes
4	4,6	CaHPO ⁴ . 2H ² O	1,34 %	mélange de cristaux et de paillettes
5	4,8	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,48 %	paillettes
6	5,6	CaHPO ⁴ . 2H ² O	1,42 %	paillettes
7	6,9	CaHPO ⁴ . 2H ² O 54,7 % Ca ³ (PO ⁴) ² 45,3 %	1,61 %	paillettes et poudre amorphe

Précipitation par une solution de NaOH à 1 gr. au litre

N° de précipitation	P _H de la solution P _H de départ : 3,5	Formule du précipité	Humidité	Nature du précipité
1	4,6	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,52 %	cristaux
2	4,7	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,61 %	mélange de cristaux et de paillettes
3	5	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,81 %	paillettes
4	5,8	CaHPO ⁴ . 2H ² O	1,18 %	paillettes
5	7	CaHPO ⁴ . 2H ² O 62 % Ca ³ (PO ⁴) ² 38 %	1,48 %	paillettes et poudre amorphe

Précipitation par une solution de HCO'Am à 3 gr. au litre

N° de pré- cipitation —	P _H de la solution P _H de dé- part : 3,5 —	Formule du précipité —	Humi- dité —	Nature du précipité —
1	5	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,38 %	mélange de cristaux et de paillettes
2	5,7	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,73 %	paillettes
3	6,9	CaHPO ⁴ . 2H ² O	1,82 %	paillettes (quantité minime)

Précipitation par une solution de NH³ à 0 gr. 45 au litre

N° de pré- cipitation —	P _H de la solution P _H de dé- part : 3,5 —	Formule du précipité —	Humi- dité —	Nature du précipité —
1	4,7	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,63 %	cristaux
2	5	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,64 %	cristaux et paillettes
3	5,6	CaHPO ⁴ . 2H ² O	0,48 %	paillettes
4	6,8	CaHPO ⁴ . 2H ² O 51,8 % Ca ³ (PO ⁴) ² 48,2 %	0,98 %	paillettes et poudre amorphe

Influence du P_H sur la Précipitation

Le P_H joue un rôle primordial dans la précipitation des phosphates bi et tricalciques. En étudiant les tableaux ci-dessus, nous voyons que le phosphate précipité jusqu'au P_H 4,5 se compose uniquement de cristaux mats en forme de parallélogrammes. Du

P_H 4,5 au P_H 6, nous obtenons des cristaux en paillettes de forme identique, mais très brillants et savonneux au toucher. Au-dessus du P_H 6 nous précipitons du phosphate tricalcique amorphe.

La précipitation s'arrête vers le P_H 7.

Nous pouvons remarquer, en consultant les tableaux donnés plus haut, *que toutes les bases agissent de même façon sur la précipitation des phosphates de chaux. C'est donc bien le P_H qui règle la précipitation.* Que ce soient l'eau de chaux, l'ammoniaque, la soude ou le bicarbonate d'ammoniaque, nous observons pour des P_H correspondants, des cristaux identiques.

Seul le bicarbonate d'ammoniaque ne précipite plus rien ou presque après le P_H 5,7. La raison en est simple: la liqueur n'a plus une acidité assez grande pour décomposer le bicarbonate.

**Essais d'attaque sélective par du citrate d'ammoniaque
d'un mélange fraîchement précipité
de phosphates bi et tricalciques**

Nous avons indiqué dans le paragraphe précédent que le phosphate de chaux employé comme engrais, était un mélange de secondaire et de tertiaire.

Nous avons voulu nous rendre compte de l'action de la solution du citrate d'ammoniaque «français» (1)

(1) Citrate français: Solution ammoniacale de citrate triammonique. On dissout 400 gr. d'acide citrique cristallisé dans une capsule à froid

sur ce mélange et rechercher s'il était possible de faire une attaque sélective de ces deux corps. Malheureusement il est impossible d'analyser directement la partie dissoute dans le citrate, car celui-ci est très visqueux, et d'autre part, en évaporant la solution et calcinant le résidu, on a une réduction très forte du phosphate. Il nous a fallu tourner la difficulté en analysant une partie du résidu après chaque opération, et de cette façon en constater l'enrichissement en phosphate tricalcique.

Pour obtenir un mélange de phosphate bicalcique et phosphate tricalcique, nous avons opéré en forçant un peu la vitesse d'addition du *lait* de chaux.

Nous avons pris une solution de 40 gr. au litre de phosphate monocalcique et ajouté rapidement du lait de chaux avec de la phénolphtaléine comme indicateur. Le précipité obtenu de cette façon se composait de

$$30,2 \% \text{ de } \text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$$

et de

$$60,8 \% \text{ de } \text{CaHPO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$$

Les analyses des résidus après chaque attaque nous donnèrent :

par une quantité suffisante d'ammoniaque à 22° Baumé. On complète à un litre avec de l'ammoniaque.

Le citrate italien, par contre, est un citrate neutre. 400 gr. recouverts d'eau et saturés à froid par de l'ammoniaque. On complète à un litre avec de l'eau.

1 ^{re} attaque. — Résidu	$\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$	80,1 %
	$\text{CaHPO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$..	19,9 %
2 ^e — —	$\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$	86,3 %
	$\text{CaHPO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$..	13,7 %
3 ^e — —	$\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$	90,7 %
	$\text{CaHPO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$..	9,3 %
4 ^e — —	$\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$	93,6 %
	$\text{CaHPO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$..	6,4 %
5 ^e — —	$\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$	96,2 %
	$\text{CaHPO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$..	3,8 %
6 ^e — —	$\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$	98,6 %
	$\text{CaHPO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$..	1,4 %

Nous voyons donc que le citrate d'ammoniaque extrait peu à peu tout le sel $\text{CaHPO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ et que le résidu se compose presque exclusivement de phosphate tricalcique.

Il est pourtant à remarquer que le phosphate bicalcique se trouve sous forme de cristaux, tandis que le tricalcique se présente sous forme de gel qui semblerait, à *priori*, plus attaquable en raison de son extrême division. Mais le premier a une solubilité de l'ordre de 0 gr. 2/litre et le deuxième a une solubilité extrêmement faible.

En effet, d'après WARINGTON (1), un litre d'eau ne dissout que 0,009 gr. de $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$.

(1) WARINGTON, *J. Chem. Soc.*, 2, II, 983.

**Equilibre instable du phosphate tricalcique
fraîchement précipité en milieu de P_H inférieur à 6**

En faisant les expériences citées au chapitre précédent, nous avons remarqué que le mélange de phosphates de chaux, abandonné dans sa liqueur mère, changeait de constitution après un temps plus ou moins long.

Nous avons pris une solution de 50 gr. de phosphate monocalcique dissous dans 500 cm³ d'eau et avons ajouté en 3-4 secondes la quantité nécessaire d'ammoniaque 5 N pour obtenir immédiatement un $P_H = 4,5$.

On obtint de cette façon un précipité gélatineux dont une partie fut filtrée et lavée immédiatement. L'analyse indique une teneur de 42,4 % de $(PO^4)^2Ca^3$ et 57,6 % de $CaHPO^4.2H^2O$. Le reste du précipité fut abandonné dans la liqueur mère pendant 48 heures. Au bout de ce temps, le précipité était devenu cristallin, et l'analyse révéla qu'il se composait uniquement de phosphate dicalcique $PO^4HCa.2H^2O$.

Un second essai fut effectué dans les mêmes conditions. D'un mélange de 53,1 % de $Ca^3(PO^4)^2$ et de 46,9 % de $CaHPO^4.2H^2O$, nous avons obtenu en 3 jours une transformation complète en phosphate bicalcique.

Dans une précipitation rapide par un alcali d'une solution de phosphate monocalcique, à l'endroit où tombe la goutte d'alcali, le P_H est *localement* plus

élevé que 6, d'où formation de phosphate tricalcique amorphe plus insoluble. En l'abandonnant dans une liqueur dont le P_H ne dépasse pas 6, il se transforme peu à peu en phosphate bicalcique cristallisé, seul stable thermodynamiquement dans cette zone de P_H .

Conclusions

Dans la précipitation par une base quelconque des phosphates bi et tricalciques à partir d'une solution de phosphate monocalcique, on constate les faits suivants :

1° Si le milieu est très dilué, et si l'alcali est versé lentement jusqu'au $\text{PH } 6$, le précipité se compose uniquement de phosphate dicalcique. Au delà de $\text{PH } 6$, on obtient le phosphate tricalcique.

2° La vitesse d'addition de la base joue un rôle essentiel. En effet, si on ajoute cette dernière rapidement, il se produit en même temps du phosphate tricalcique instable dans la zone de $\text{PH} < 6$.

3° Le précipité d'orthophosphate tricalcique formé, abandonné dans une liqueur mère de $\text{PH} < 6$, se transforme peu à peu et redonne du phosphate bicalcique.

4° Il est possible de faire avec la solution standard de citrate d'ammoniaque une attaque *sélective* du phosphate bicalcique dans un mélange de phosphate bicalcique et de phosphate tricalcique.

RÉSUMÉ DES CONCLUSIONS

I. — 1° Le phosphate tricalcique subit à la fusion une transformation partielle en phosphate tétracalcique, en métaphosphate de chaux et en chaux libre. 80 % environ restent inchangés, sous forme de phosphate tricalcique. Ce mélange qui se trouve sous forme d'une émulsion solide devient très attaquant à l'action de l'acide citrique à 2 %.

2° Il n'est pas démontré que la partie soluble des scories Thomas se compose de silicophosphate de chaux. Nous expliquons cette réactivité par la présence d'une émulsion solide de phosphate tétracalcique, de chaux, de métaphosphate de chaux et de phosphate tricalcique. Les premiers étant très solubles dans l'acide, l'attaque laisse un squelette de phosphate tricalcique d'une finesse extrême qui ne présente plus de difficultés pour se dissoudre à son tour.

La solubilisation de la silice s'expliquerait par la simple présence de silicate de chaux formé à haute température.

3° On peut notablement augmenter la solubilité des scories Thomas en les portant à température supérieure à 2.000° C. On peut admettre que l'ortho-

phosphate est partiellement décomposé comme précédemment.

4° En chauffant les phosphates de chaux progressivement à des températures toujours croissantes — jusqu'à 1.650°C — on voit leur solubilité tomber de 30 % à 1,35 %. L'action du chalumeau à oxygène, donnant une température de 2.000°C , permet d'augmenter, au contraire, considérablement la solubilité des phosphates. Ici encore, la fusion du corps, en modifiant sa constitution, facilite l'action de l'acide citrique.

II. — 1° Il est possible par l'action du carbonate d'ammoniaque sur :

le phosphate tricalcique précipité,
le phosphate bicalcique,
les scories Thomas,
le phosphate naturel *fondue*,

de former du phosphate d'ammoniaque en proportions importantes, et cela à température relativement basse ($< 70^{\circ}\text{C}$).

2° A température élevée, la réaction est réversible : le phosphate d'ammoniaque se retransforme en phosphate de chaux.

3° Le carbonate de chaux formé enrobe les grains et arrête la réaction de CO^3Am^2 .

III. — Dans la précipitation par une base quelconque des phosphates bi et tricalciques à partir

d'une solution monocalcique, on constate les faits suivants:

a) Si le milieu est très dilué, et si l'alcali est versé lentement jusqu'au P_H 6, le précipité se compose uniquement de phosphate dicalcique. Au delà de P_H 6 on obtient le phosphate tricalcique.

b) Le précipité d'orthophosphate tricalcique, abandonné dans une liqueur de $P_H < 6$, se transforme peu à peu et donne du phosphate bicalcique.

c) Il est possible de faire avec du citrate d'ammoniaque français une attaque sélective du phosphate bicalcique dans un mélange de phosphate bicalcique et de phosphate tricalcique.

DEUXIÈME THÈSE:

Propositions données par la Faculté:

DÉDOUBLEMENT DES RACÉMIQUES

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 14 novembre 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L. LEAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Nancy, le 16 novembre 1933.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER. — <i>Généralités</i>	9
Analyse de Scories Thomas et de Phosphates naturels mis à notre disposition	11
Variation de solubilité des Phosphates naturels après cuisson	13
Les raisons de la solubilité des Scories Thomas. — Hypothèse du Silicophosphate de chaux	15
Fusion de Phosphates naturels avec addition de sable dans des creusets de graphite et argile ...	18
Fusion de Phosphates naturels avec addition de sable dans des creusets en MgO	19
Essais d'augmentation de la solubilité des Scories et des Phosphates naturels à température moyenne (1.000° C. environ).	23
Combustion de ferrosilicium mélangé au Phosphate naturel	25
CHAPITRE II. — <i>Etude de la solubilité de $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$ chimiquement pur dans l'acide citrique à 2 %</i>	27
Première Hypothèse: Transformation en phosphate tétracalcique	30
Deuxième Hypothèse: Formation d'une émulsion solide de P^2O^5 , CaO et de CaO	31
Propriétés du Métaphosphate de chaux	32
Essais de fusion du Superphosphate avec et sans addition de chaux	34

Preuves de la présence du Métaphosphate dans le corps obtenu par fusion de $P^2O^5 \cdot 3CaO$	36
1° Preuves de la présence des ions PO^3	36
Recherche de CaO libre dans le corps obtenu par fusion	37
Dosage quantitatif de la Chaux libre	42
Recherche de l'orthophosphate de chaux dans le phosphate tricalcique fondu	44
Essais de préparation de $P^2O^5 \cdot 4CaO$ par voie humide	46
Essais de préparation de $P^2O^5 \cdot 4CaO$ par voie sèche	47
CONCLUSIONS	50

CHAPITRE III. — <i>Essais de formation de phosphate d'ammoniaque en partant des Scories Thomas et des Phosphates naturels</i>		53
Essais sur le Phosphate tricalcique chimiquement pur		54
Essais sur le Phosphate tricalcique pur fondu au chalumeau		55
Attaque du Métaphosphate de chaux fondu		56
Attaque des Scories Thomas		57
Attaque des Phosphates naturels		57
Attaque par $CO^3(NH^4)^2$ des Phosphates naturels fondus vers $2.000^{\circ} C.$		57
Attaque du Phosphate dicalcique par l'acide carbonique et l'Ammoniaque		59
CONCLUSIONS		60

CHAPITRE IV. — <i>Précipitation de Phosphates bi et tricalciques à partir d'une solution de phosphate monocalcique</i>		61
Précipitation à l'eau de chaux		63
Précipitation par une solution de $NaOH$ à 1 gr. au litre		63

Précipitation par une solution de HCO^3 Am à 3 gr. au litre	64
Précipitation par une solution de NH^3 à 0 gr. 45 au litre	64
Influence du PH sur la précipitation	64
Essais d'attaque sélective par du citrate d'ammo- niaque d'un mélange fraîchement précipité et de phosphates bi et tricalciques	65
Equilibre instable du phosphate tricalcique frai- chement précipité en milieu du PH inférieur à 6.	68
CONCLUSIONS	70
RÉSUMÉ DES CONCLUSIONS	71
